



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Patentschrift
10 DE 101 08 543 C 1

51 Int. Cl.⁷:
C 07 F 7/18

21 Aktenzeichen: 101 08 543.5-44
22 Anmeldetag: 22. 2. 2001
43 Offenlegungstag: -
45 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 4. 4. 2002

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

73 Patentinhaber:
Wacker-Chemie GmbH, 81737 München, DE

72 Erfinder:
Kornek, Thomas, Dr. Dipl.-Chem., 84489
Burghausen, DE; Abele, Bors Cajus, Dr.
Dipl.-Chem., 84489 Burghausen, DE; Pfeiffer,
Jürgen, Dr. Dipl.-Chem., 84489 Burghausen, DE

56 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:
NICHTS ERMITTELT

54 Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen

57 Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen durch Umsetzung von Organosiliciumverbindungen aus Einheiten der Formel
 $R_a(R^1O)_bX_cSiO_{(4-a-b-c)/2}$ (I),
wobei X gleich oder verschieden sein kann und einen SiC- oder SiOC-gebundenen Rest der Formel
 $-(O)_g-Y-NH-C(O)OR^2$ (II),
bedeutet und R, R¹, Y, R², ab, b, c, und g die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben,
mit der Maßgabe, daß die Summe a + b + c ≤ 4 ist, und die Organosiliciumverbindung aus Einheiten der Formel (I) mindestens einen Rest X aufweist,
mit Verbindungen der Formel
 $R^3_d(R^4O)_eEZ_f$ (III),
wobei
E gleich Silicium- oder Germaniumatom ist und R³, R⁴, Z, d, e und f die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben, mit der Maßgabe, daß die Summe d + e + f gleich 4 ist.

DE 101 08 543 C 1

DE 101 08 543 C 1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen durch Umsetzung von Carbamatgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen mit Di-, Tri- oder Tetrahalogensilanen oder -germanen oder Mischungen hieraus und anschließender thermischer Spaltung der gebildeten Zwischenstufen unter milden Bedingungen.

[0002] Verschiedene Verfahren zur Synthese von Isocyanatgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen sind bereits beschrieben worden, wie etwa die Reaktion von Trichlorsilan mit Allylisocyanat unter Pt-Katalyse, die jedoch nur in schlechten Ausbeuten abläuft und kostenintensive ungesättigte Isocyanate erfordert. In einem ähnlichen Verfahren stellt das mitunter sehr hohe Gefahrenpotential von Trialkoxysilanen (Disproportionierung bei Lagerung, Toxizität) außergewöhnlich hohe Anforderungen an die Prozessführung, wodurch die Wirtschaftlichkeit zusätzlich eingeschränkt wird.

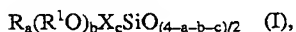
[0003] Daneben wurden Möglichkeiten beschrieben, durch Umsetzung von siliciumhaltigen Aminen mit Phosgen in Gegenwart verschiedener HCl-Akzeptoren zu entsprechenden Isocyanatverbindungen zu gelangen. Aufgrund der außerordentlich hohen Toxizität des Phosgens sind hierbei naturgemäß aufwendige Sicherheitsmaßnahmen zum Schutz von Mensch und Umwelt erforderlich.

[0004] Ein diese problematischen Bedingungen vermeidender weiterer Weg zu siliciumhaltigen Isocyanaten besteht in der Umsetzung von halogenalkylsubstituierten Siliciumverbindungen mit Cyanat-Salzen in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln in Gegenwart von Alkoholen und nachfolgender thermischer Zersetzung der so gebildeten Carbamate, wobei jedoch aufgrund der sehr hohen thermischen Belastungen der gewünschten Zielverbindungen die Bildung von Nebenprodukten gefördert wird, sehr spezielle und komplizierte Anlagen notwendig sind und überdies durch mögliche Rückreaktion unterhalb der Pyrolysetemperatur die Ausbeute verringert wird.

[0005] Zur Spaltung von Carbamaten existieren noch weitere Verfahren. Beispielsweise werden metallhaltige Verbindungen (z. B. Fe, Sn, Co, Sb) als Katalysatoren bei der zuvor genannten Pyrolyse eingesetzt, um die notwendigen Temperaturen zu senken. Ein anderes Verfahren besteht im Einbringen der Carbamate in ein heißes inertes Medium, aus dem die gewünschte siliciumhaltige Isocyanat-Verbindung ausdestilliert wird. In allen Fällen sind jedoch hierfür Temperaturen von deutlich über 200°C notwendig, die zu den oben erwähnten Problemen führen.

[0006] Zur Vermeidung dieser hohen Zersetzungstemperaturen wurden Verfahren beschrieben, die darauf beruhen, die formale Alkohol-Abspaltung aus einem Carbamat durch chemische Derivatisierung der Carbamate unter milderen Bedingungen realisieren zu können, wie etwa die Synthese von O-silylierten Carbamaten, die aus dem entsprechenden Amin, CO₂ und einem Chlorsilan dargestellt werden. Darüberhinaus sind durch Umsetzung von N,N-Bis(triorganosilyl)-substituierten Aminen mit Halogenameisensäureestern erhältliche N-(Triorganysilyl)carbamate bekannt (vgl. JP 2000-178284 A), die auch auf anderem Wege über die Silylierung von Carbamaten mit Trialkylhalogensilanen zugänglich sind (vgl. JP 63-250391 A).

[0007] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen durch Umsetzung von Organosiliciumverbindungen aus Einheiten der Formel

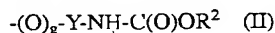


wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest, der durch O, S, N oder P unterbrochen sein kann, bedeutet,

R¹ gleich oder verschieden sein kann und eine für Rest R angegebene Bedeutung hat,

X gleich oder verschieden sein kann und einen SiC- oder SiOC-gebundenen Rest der Formel



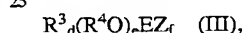
bedeutet mit g gleich 0 oder 1 und Y gleich zweiwertigem, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest, der mit O, S, N oder P unterbrochen sein kann, und R² gleich einer für R¹ oben angegebenen Bedeutung,

a 0, 1, 2 oder 3 ist,

b 0, 1, 2 oder 3 ist und

c 0, 1, 2, 3 oder 4 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe a + b + c ≤ 4 ist und die Organosiliciumverbindung aus Einheiten der Formel (I) mindestens einen Rest X aufweist, mit Verbindungen der Formel



wobei

R³ gleich oder verschieden sein kann und eine für R angegebene Bedeutung hat,

R⁴ gleich oder verschieden sein kann und eine für R¹ angegebene Bedeutung hat,

Z gleich oder verschieden sein kann und Halogenatom bedeutet,

E gleich Silicium- oder Germaniumatom, bevorzugt Siliciumatom, ist,

d gleich 0, 1 oder 2 ist,

e gleich 0, 1 oder 2 ist und

f gleich 2, 3 oder 4 ist, mit der Maßgabe, daß die Summe d + e + f gleich 4 ist.

[0008] Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen aus Einheiten der Formel (I) mindestens einen Rest X und mindestens einen Rest -OR¹ auf mit R¹ gleich der obengenannten Bedeutung.

[0009] Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen kann es sich sowohl um Silane handeln, d. h. Verbindungen der Formel (I) mit a + b + c = 4, als auch um Siloxane, d. h. Verbindungen enthaltend Einheiten der Formel (I) mit a + b + c ≤ 3. Vorzugsweise handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen um Organosilane der Formel (I).

[0010] Falls es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Organosiliciumverbindungen aus Einheiten der Formel (I) um Siloxane handelt, sind solche mit einer Viskosität von 0,5 bis 5000 mm²/s bevorzugt und von 1 bis 50 mm²/s besonders bevorzugt, jeweils bestimmt bei 25°C.

[0011] Beispiele für Reste R, R¹, R², R³ und R⁴ sind unabhängig voneinander Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, 1-n-Butyl-, 2-n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest; Hexylreste, wie der n-Hexylrest; Heptylreste, wie der n-Heptylrest; Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest; Nonylreste, wie der n-Nonylrest; Decylreste, wie der n-Decylrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest; Cycloalkylreste, wie der Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptylrest und Methylcyclohexylreste; Alkenylreste, wie der Vinyl-, 1-Propenyl- und der 2-Propenylrest;

Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest; Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste; Xylylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

[0012] Beispiele für substituierte Kohlenwasserstoffreste R, R¹, R², R³ und R⁴ sind unabhängig voneinander Halogenalkylreste, wie der Chlormethyl-, 2-Chlorethyl- und der 3-Chlorpropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

[0013] Bei Rest R handelt es sich bevorzugt um einwertige, SiC-gebundene, gegebenenfalls mit Halogen-, Amin- oder Mercaptogruppen substituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, die durch Sauerstoffatome unterbrochen sein können.

[0014] Besonders bevorzugt handelt es sich bei Rest R um Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere um Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- oder Phenylreste.

[0015] Bei Rest R¹, R² und R⁴ handelt es sich unabhängig voneinander bevorzugt um einwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, die durch Sauerstoffatome unterbrochen sein können.

[0016] Besonders bevorzugt handelt es sich bei Rest R¹, R² und R⁴ unabhängig voneinander um Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Phenyl- und Vinylrest.

[0017] Beispiele für Reste Y sind Alkylreste, wie der Methylen-, Ethylen-, n-Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, tert.-Butylen-, n-Pentylen-, iso-Pentylen-, neo-Pentylen-, tert.-Pentylenrest; Hexylenreste, wie der n-Hexylenrest; Heptylenreste, wie der n-Heptylenrest; Octylenreste, wie der n-Octylenrest und iso-Octylenreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylenrest; Nonylenreste, wie der n-Nonylenrest; Decylenreste, wie der n-Decylenrest; Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest; Octadecylenreste, wie der n-Octadecylenrest; Alkenylenreste, wie der Vinyl- und n-Propenylenrest; Arylenreste, wie der Phenylen-, Phenylmethylen-, Phenylethylen- und der Phenylpropylenrest.

[0018] Bevorzugt ist g gleich 0.

[0019] Bevorzugt handelt es sich bei dem Rest Y um zweiwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen, die durch Sauerstoffatome unterbrochen sein können. Besonders bevorzugt handelt es sich bei dem Rest Y um zweiwertige Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere um den Methylen-, Ethylen- und n-Propylenrest.

[0020] Beispiele für Rest Z sind Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodatome, wobei Chlor- und Bromatome bevorzugt und das Chloratom besonders bevorzugt ist.

[0021] Bevorzugt hat a den Wert 0, 1 oder 2.

[0022] Der Wert für b ist im Fall von Silanen der Formel (I) bevorzugt 1, 2 oder 3.

[0023] Bevorzugt hat c den Wert 0, 1 oder 2. Im Fall von Silanen der Formel (I) ist c bevorzugt 1 oder 2.

[0024] Der Wert für d ist bevorzugt 1 oder 2.

[0025] Bevorzugt hat e den Wert 0 oder 1.

[0026] Bevorzugt hat f den Wert 2 oder 3.

[0027] Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Organosiliciumverbindungen aus Einheiten der Formel (I) sind O-Alkyl-N-(3-[trialkoxysilyl]prop-1-yl)carbamate, wie z. B. O-Ethyl-N-(3-[triethoxysilyl]prop-1-yl)carbamate, O-Methyl-N-(3-[trimethoxysilyl]prop-1-yl)carbamate und O-Ethyl-N-(3-[tripropoxysilyl]prop-1-yl)carbamate; O-Alkyl-N-(3-[dialkoxy(alkyl)silyl]prop-1-yl)carbamate, wie z. B. O-Ethyl-N-(3-[diethoxy(methyl)silyl]prop-1-yl)carbamate und O-Methyl-N-(3-[dimethoxy(methyl)silyl]prop-1-yl)carbamate; O-Alkyl-N-(3-[alkoxydialkylsilyl]prop-1-yl)carbamate, wie z. B. O-Ethyl-N-

(3-[dimethyl(ethoxy)silyl]prop-1-yl)carbamate und O-Methyl-N-(3-[dimethyl(methoxy)silyl]prop-1-yl)carbamate; O-Alkyl-N-(2-[trialkoxysilyl]eth-1-yl)carbamate, wie z. B. O-Ethyl-N-(2-[triethoxysilyl]eth-1-yl)carbamate und O-Methyl-N-(2-[trimethoxysilyl]eth-1-yl)carbamate; O-Alkyl-N-(2-[dialkoxy(alkyl)silyl]eth-1-yl)carbamate, wie z. B. O-Ethyl-N-(2-[diethoxy(methyl)silyl]eth-1-yl)carbamate und O-Methyl-N-(2-[dimethoxy(methyl)silyl]eth-1-yl)carbamate; O-Alkyl-N-(2-[alkoxydialkylsilyl]eth-1-yl)carbamate, wie z. B. O-Ethyl-N-(2-[dimethyl(ethoxy)silyl]eth-1-yl)carbamate und O-Methyl-N-(2-[methoxydimethylsilyl]eth-1-yl)carbamate; O-Alkyl-N-(trialkoxysilylmethyl)carbamate, wie z. B. O-Ethyl-N-(triethoxysilylmethyl)carbamate und O-Methyl-N-(trimethoxysilylmethyl)carbamate; O-Alkyl-N-(dialkoxy(alkyl)silylmethyl)carbamate, wie z. B. O-Ethyl-N-(diethoxy(methyl)silylmethyl)carbamate und O-Methyl-N-(dimethoxy(methyl)silylmethyl)carbamate; O-Alkyl-N-(alkoxydialkylsilylmethyl)carbamate, wie z. B. O-Ethyl-N-(dimethyl(ethoxy)silylmethyl)carbamate und O-Methyl-N-(dimethyl(methoxy)silylmethyl)carbamate; sowie O-Ethyl-N-(3-[tris(2-methoxyeth-1-oxyl)silyl]prop-1-yl)carbamate, O-Alkyl-N-(3-[bis(2-methoxyeth-1-oxyl)methylsilyl]prop-1-yl)carbamate, O-Ethyl-N-(3-[triphenoxysilyl]prop-1-yl)carbamate, O-Ethyl-N-(3-[methyldiphenoxysilyl]prop-1-yl)carbamate, O-Ethyl-N-(2-chlor-4-[tri-n-butoxysilyl]but-1-yl)carbamate, O-Ethyl-N-(3-chlor-5-[tri-n-propoxysilyl]pent-1-yl)carbamate, O-Ethyl-N-(2-[tricyclopentoxysilyl]eth-1-yl)carbamate, O-Methyl-N-(2-[2-(trimethoxysilyl)eth-1-oxyl]eth-1-oxyl)carbamate, O-Ethyl-N-(2-[2-(dimethoxy(methyl)silyl)eth-1-oxyl]eth-1-ylthio)carbamate; O-Aryl-N-(3-[trialkoxysilyl]prop-1-yl)carbamate, wie z. B. O-Phenyl-N-(3-[triethoxysilyl]prop-1-yl)carbamate, O-Phenyl-N-(3-[trimethoxysilyl]prop-1-yl)carbamate und O-Phenyl-N-(3-[tripropoxysilyl]prop-1-yl)carbamate; O-Aryl-N-(3-[dialkoxy(alkyl)silyl]prop-1-yl)carbamate, wie z. B. O-Phenyl-N-(3-[diethoxy(methyl)silyl]prop-1-yl)carbamate und O-Phenyl-N-(3-[dimethoxy(methyl)silyl]prop-1-yl)carbamate; O-Aryl-N-(3-[alkoxydialkylsilyl]prop-1-yl)carbamate, wie z. B. O-Phenyl-N-(3-[dimethyl(ethoxy)silyl]prop-1-yl)carbamate und O-Phenyl-N-(3-[dimethyl(methoxy)silyl]prop-1-yl)carbamate; O-Aryl-N-(2-[trialkoxysilyl]eth-1-yl)carbamate, wie z. B. O-Phenyl-N-(2-[triethoxysilyl]eth-1-yl)carbamate und O-Phenyl-N-(2-[trimethoxysilyl]eth-1-yl)carbamate; O-Aryl-N-(2-[dialkoxy(alkyl)silyl]eth-1-yl)carbamate, wie z. B. O-Phenyl-N-(2-[diethoxy(methyl)silyl]eth-1-yl)carbamate und O-Phenyl-N-(2-[dimethoxy(methyl)silyl]eth-1-yl)carbamate; O-Aryl-N-(2-[alkoxydialkylsilyl]eth-1-yl)carbamate, wie z. B. O-Phenyl-N-(2-[dimethyl(ethoxy)silyl]eth-1-yl)carbamate und O-Phenyl-N-(2-[methoxydimethylsilyl]eth-1-yl)carbamate; O-Aryl-N-(trialkoxysilylmethyl)carbamate, wie z. B. O-Phenyl-N-(triethoxysilylmethyl)carbamate und O-Phenyl-N-(trimethoxysilylmethyl)carbamate, O-Aryl-N-(dialkoxy(alkyl)silylmethyl)carbamate, wie z. B. O-Phenyl-N-(diethoxy(methyl)silylmethyl)carbamate und O-Phenyl-N-(dimethoxy(methyl)silylmethyl)carbamate, O-Aryl-N-(alkoxydialkylsilylmethyl)carbamate, wie z. B. O-Phenyl-N-(dimethyl(ethoxy)silylmethyl)carbamate und O-Phenyl-N-(dimethyl(methoxy)silylmethyl)carbamate; sowie O-Phenyl-N-(3-[tris(2-methoxyeth-1-oxyl)silyl]prop-1-yl)carbamate, O-Phenyl-N-(3-[bis(2-methoxyeth-1-oxyl)methylsilyl]prop-1-yl)carbamate, O-Phenyl-N-(3-[triphenoxysilyl]prop-1-yl)carbamate, O-Phenyl-N-(3-[methyldiphenoxysilyl]prop-1-yl)carbamate, O-Ethyl-N-(2-chlor-4-[tri-n-butoxysilyl]but-1-yl)carbamate, O-Ethyl-N-(3-chlor-5-[tri-n-propoxysilyl]pent-1-yl)carbamate, O-Ethyl-N-(2-[tricyclopentoxysilyl]eth-1-yl)carbamate, O-Methyl-N-(2-[2-(trimethoxysilyl)eth-1-oxyl]eth-1-oxyl)carbamate, O-Ethyl-N-(2-

[2-{dimethoxy(methyl)silyl}eth-1-oxy]eth-1-ylthio)carbamate; O-Alkyl-N-(3-{trialkoxysilylpolydimethylsiloxyl}prop-1-yl)carbamate und O-Aryl-N-(3-{trialkoxysilylpolydimethylsiloxyl}prop-1-yl)carbamate mit 1-5000 Siloxan-Einheiten, wie z. B. O-Ethyl-N-(3-{trimethoxysilylpolydimethylsiloxyl}prop-1-yl)carbamate, O-Phenyl-N-(3-{trimethoxysilylpolydimethylsiloxyl}prop-1-yl)carbamate; O-Alkyl-N-(3-{dialkoxy[alkyl]silylpolydimethylsiloxyl}prop-1-yl)carbamate und O-Aryl-N-(3-{dialkoxy[alkyl]silylpolydimethylsiloxyl}prop-1-yl)carbamate mit 1-5000 Siloxan-Einheiten, wie z. B. O-Ethyl-N-(3-{dimethoxy(methyl)silylpolydimethylsiloxyl}prop-1-yl)carbamate, O-Phenyl-N-(3-{dimethoxy(methyl)silylpolydimethylsiloxyl}prop-1-yl)carbamate; O-Alkyl-N-(3-{alkoxydialkylsilylpolydimethylsiloxyl}prop-1-yl)carbamate und O-Aryl-N-(3-{alkoxydialkylsilylpolydimethylsiloxyl}prop-1-yl)carbamate mit 1-5000 Siloxan-Einheiten, wie z. B. O-Ethyl-N-(3-{methoxydimethylsilylpolydimethylsiloxyl}prop-1-yl)carbamate, O-Phenyl-N-(3-{methoxydimethylsilylpolydimethylsiloxyl}prop-1-yl)carbamate.

[0028] Bevorzugt handelt es sich bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Organosiliciumverbindungen aus Einheiten der Formel (I) um O-Alkyl-N-(3-{trialkoxysilyl}prop-1-yl)carbamate, O-Aryl-N-(3-{trialkoxysilyl}prop-1-yl)carbamate, O-Alkyl-N-(3-{dialkoxy[alkyl]silyl}prop-1-yl)carbamate, O-Aryl-N-(3-{dialkoxy[alkyl]silyl}prop-1-yl)carbamate, O-Alkyl-N-(3-{alkoxydialkylsilyl}prop-1-yl)carbamate, O-Aryl-N-(3-{alkoxydialkylsilyl}prop-1-yl)carbamate, O-Alkyl-N-(trialkoxysilylmethyl)carbamate, O-Aryl-N-(trialkoxysilylmethyl)carbamate, O-Alkyl-N-(dialkoxy[alkyl]silylmethyl)carbamate, O-Aryl-N-(dialkoxy[alkyl]silylmethyl)carbamate und O-Aryl-N-(alkoxydialkylsilylmethyl)carbamate des zuvor genannten Typs, wobei O-Ethyl-N-(3-{triethoxysilyl}prop-1-yl)carbamate, O-Methyl-N-(3-{triethoxysilyl}prop-1-yl)carbamate, O-Phenyl-N-(3-{triethoxysilyl}prop-1-yl)carbamate, O-Ethyl-N-(3-{trimethoxysilyl}prop-1-yl)carbamate, O-Phenyl-N-(3-{trimethoxysilyl}prop-1-yl)carbamate, O-Methyl-N-(3-{diethoxy(methyl)silyl}prop-1-yl)carbamate, O-Phenyl-N-(3-{diethoxy(methyl)silyl}prop-1-yl)carbamate, O-Ethyl-N-(3-{diethoxy(methyl)silyl}prop-1-yl)carbamate, O-Phenyl-N-(3-{dimethoxy(methyl)silyl}prop-1-yl)carbamate, O-Ethyl-N-(3-{dimethoxy(methyl)silyl}prop-1-yl)carbamate, O-Phenyl-N-(3-{dimethoxy(methyl)silyl}prop-1-yl)carbamate, O-Ethyl-N-(3-{ethoxydimethylsilyl}prop-1-yl)carbamate, O-Methyl-N-(3-{ethoxydimethylsilyl}prop-1-yl)carbamate, O-Phenyl-N-(3-{ethoxydimethylsilyl}prop-1-yl)carbamate, O-Ethyl-N-(3-{methoxydimethylsilyl}prop-1-yl)carbamate, O-Methyl-N-(3-{methoxydimethylsilyl}prop-1-yl)carbamate, O-Phenyl-N-(3-{methoxydimethylsilyl}prop-1-yl)carbamate, O-Ethyl-N-(triethoxysilylmethyl)carbamate, O-Methyl-N-(triethoxysilylmethyl)carbamate, O-Phenyl-N-(triethoxysilylmethyl)carbamate, O-Ethyl-N-(trimethoxysilylmethyl)carbamate, O-Methyl-N-(trimethoxysilylmethyl)carbamate, O-Phenyl-N-(trimethoxysilylmethyl)carbamate, O-Ethyl-N-(diethoxy(methyl)silylmethyl)carbamate, O-Methyl-N-(diethoxy(methyl)silylmethyl)carbamate, O-Phenyl-N-(diethoxy(methyl)silylmethyl)carbamate, O-Ethyl-N-(dimethoxy(methyl)silylmethyl)carbamate, O-Methyl-N-(dimethoxy(methyl)silylmethyl)carbamate, O-Phenyl-N-(dimethoxy(methyl)silylmethyl)carbamate, O-Ethyl-N-(ethoxydimethylsilylmethyl)carbamate, O-Methyl-N-(ethoxydimethylsilylmethyl)carbamate, O-Phenyl-N-(ethoxydimethylsilylmethyl)carbamate, O-Ethyl-N-(methoxydimethylsilylmethyl)carbamate, O-Methyl-N-(methoxydimethylsilylmethyl)carbamate und O-Phenyl-N-(methoxydimethylsilylmethyl)carbamate und O-Phenyl-N-(methoxydimethylsilylmethyl)carbamate besonders bevorzugt sind.

thyl)carbamate besonders bevorzugt sind.

[0029] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Organosiliciumverbindungen aus Einheiten der Formel (I) sind handelsübliche Produkte bzw. nach in der Siliciumchemie üblichen Verfahren herstellbar, wie etwa in einer "Ein-Topf-Reaktion" aus einer aminoorganofunktionellen Siliciumverbindung.

[0030] Sofern die erfindungsgemäß eingesetzten Verbindungen der Formel (I) nicht handelsüblich sind, lassen sich diese auf sehr einfache Weise nach herkömmlichen Methoden z. B. aus entsprechenden Amin-Verbindungen durch Umsetzung mit Chlorameisensäureestern oder aus entsprechenden Halogen-Verbindungen durch nucleophile Substitution von Halogenid gegen Isocyanat mit Cyanat-Salzen wie z. B. Kaliumcyanat in Gegenwart von Alkoholen in inerten Lösungsmitteln wie z. B. DMF oder Toluol in Gegenwart oder in Abwesenheit eines Phasentransferkatalysators bei Temperaturen zwischen 100-150°C erhalten.

[0031] Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Silane und Germane der Formel (III) sind Dihalogenendiorganosilane wie z. B. Dichlordimethylsilan, Dibromdimethylsilan, Dichlordiethylsilan, Dichlordivinylsilan, Dichlor(methyl)vinylsilan, Dichlor(ethyl)vinylsilan, Dichlor(methyl)phenylsilan, Dichlor(phenyl)vinylsilan, Trihalogen(organo)silane wie z. B. Trichlor(methyl)silan, Trichlor(chlormethyl)silan, Tribrom(methyl)silan, Tribrom(brommethyl)silan, Trichlor(phenyl)silan, Tribrom(phenyl)silan, Trichlor(vinyl)silan und Tribrom(vinyl)silan sowie Chlorgermane, wie z. B. Trichlor(methyl)german, Trichlor(phenyl)german, Dichlor(dimethyl)german und Dichlor(diphenyl)german, Dihalogenalkoxysilane, wie z. B. Dichlordimethoxysilan, Dichlordiethoxysilan, Dichlordiphenoxysilan, Dibromdimethoxysilan, Dibromdiethoxysilan, Dibromdiphenoxysilan, Dihalogen-(alkoxy)alkylsilane, wie z. B. Dichlor(methoxy)methylsilan, Dichlor(ethoxy)methylsilan, Dichlor(phenoxy)methylsilan, Dichlor(methoxy)phenylsilan, Dichlor(ethoxy)phenylsilan und Dichlor(phenoxy)phenylsilan.

[0032] Bevorzugt handelt es sich bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Halogenverbindungen der Formel (III) um Trichloralkylsilane, Trichloralkenylsilane, Dichlor(alkenyl)alkylsilane und Dichlor(alkoxy)alkylsilane des zuvor genannten Typs, wobei Trichlor(methyl)silan, Trichlor(phenyl)silan, Trichlorvinylsilan, Dichlordimethylsilan, Dichlor(methyl)vinylsilan, Dichlor(methyl)phenylsilan, Dichlor(methoxy)methylsilan, Dichlor(ethoxy)methylsilan, Dichlor(phenoxy)methylsilan, Dichlor(methoxy)vinylsilan und Dichlor(phenoxy)vinylsilan besonders bevorzugt sind.

[0033] Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Silane und Germane der Formel (III) sind handelsübliche Produkte bzw. nach in der Siliciumchemie üblichen Verfahren herstellbar.

[0034] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Organosiliciumverbindungen aus Einheiten der Formel (I) und die Halogenverbindung der Formel (III) in einem molaren Verhältnis zueinander von bevorzugt 1 : 0,8 bis 1 : 100, besonders bevorzugt in einem molaren Verhältnis von 1 : 0,9 bis 1 : 3, insbesondere in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 1,3, eingesetzt.

[0035] Das erfindungsgemäße Verfahren kann, falls erwünscht, in Anwesenheit eines Säurefängers durchgeführt werden, was bevorzugt ist.

[0036] Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls einsetzbaren Säurefänger sind tertiäre Amine, z. B. N,N-Dimethylanilin, N,N-Diethylanilin, Pyridin, Trialkylamine, wie z. B. Trimethylamin, Tri-n-propylamin, Triisopropylamin, Tri-n-butylamin, Triisobutylamin

und Triethylamin, anorganische Basen des Typs MOH und M_2O mit M gleich beispielsweise Li, Na oder K, $M'(OH)_2$ und $M'O$ mit M' gleich z. B. Mg oder Ca, $M''CO_3$ und $M'''HCO_3$ mit M'' gleich z. B. Li, Na oder K, $M'''CO_3$ und $M'''(HCO_3)_2$ mit M''' gleich z. B. Mg oder Ca.

[0037] Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß einsetzbaren Säurefängern um tertiäre Amine, wie z. B. Pyridin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Triisopropylamin, Tri-n-butylamin und Triisobutylamin, wobei Triethylamin besonders bevorzugt ist.

[0038] Falls bei dem erfindungsgemäßen Verfahren Säurefänger eingesetzt werden, so werden diese gegenüber den Halogenverbindungen der Formel (III) in einem molaren Verhältnis von bevorzugt 1 : 0,8 bis 1 : 100, besonders bevorzugt in einem molaren Verhältnis von 1 : 0,9 bis 1 : 3, insbesondere in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 bis 1 : 1,3 eingesetzt.

[0039] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in Anwesenheit eines inerten Lösungsmittels durchgeführt werden, was bevorzugt ist.

[0040] Beispiele für die im erfindungsgemäßen Verfahren gegebenenfalls einsetzbaren inerten Lösungsmittel sind polare aprotische Lösungsmittel wie z. B. Ethylacetat, Essigsäureanhydrid, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Dialkylether, wie z. B. Diethylether, Di-n-butylether, Di-t-butylether, tert.-Butylmethylether, Tetrahydrofuran oder 1,4-Dioxan, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform, Dichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Halogenbenzole, Kohlenwasserstoffe wie z. B. n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, n-Pentan, n-Octan, iso-Octan, Petrolether und aromatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Benzol, Toluol und Xylole sowie auch Mischungen dieser Lösungsmittel.

[0041] Bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß einsetzbaren inerten Lösungsmitteln um Kohlenwasserstoffe wie z. B. n-Hexan, Cyclohexan, n-Heptan, n-Pentan, n-Octan, iso-Octan, Petrolether, aromatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Toluol und Xylole, Dichlormethan und Ethylacetat, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe wie z. B. Toluol und Xylole besonders bevorzugt sind.

[0042] Falls bei dem erfindungsgemäßen Verfahren inerte Lösungsmittel eingesetzt werden, so handelt es sich um Mengen von bevorzugt 10 bis 5000 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 100 bis 600 Gewichtsteile, jeweils bezogen auf 100 Gewichtsteile der Verbindung nach Formel (III).

[0043] Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Komponenten kann es sich jeweils um eine Art einer solchen Komponente wie auch um ein Gemisch aus mindestens zwei Arten einer jeweiligen Komponente handeln.

[0044] Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei einer Temperatur zwischen bevorzugt 0 und 180°C, besonders bevorzugt zwischen 40 und 130°C, insbesondere zwischen 70 und 100°C, und einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa zwischen 900 und 1100 hPa, durchgeführt.

[0045] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zu der Verbindung der Formel (I) in Gegenwart von Säurefänger die Halogenverbindung der Formel (III) bei einer Temperatur zwischen 20 und 70°C zugegeben und die Mischung nach beendeter Zugabe auf eine Temperatur im Bereich von 60 bis 130°C erhitzt.

[0046] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zu einer Lösung der Verbindung der Formel (I) in einem der beschriebenen Lösungsmittel in Gegenwart von Säurefänger die Halogenverbindung der Formel (III) bei einer Temperatur zwischen 20 und 40°C zugetropf, gerührt und die Mischung anschließend auf 100°C erhitzt.

[0047] Nach Beendigung des erfindungsgemäßen Verfahrens können die erhaltenen Produkte nach üblichen und bisher bekannten Verfahrensweisen abgetrennt werden. Vorzugsweise wird der erhaltene Feststoff abfiltriert und das Filtrat von Niedersiedern befreit, worauf das Produkt in einer Reinheit von > 99% und einer Ausbeute von > 90% erhalten wird.

[0048] Besonders bevorzugt wird nach dem Abfiltrieren des Feststoffs der Filterkuchen zweimal mit dem Lösungsmittel gewaschen. Filtrat und Waschlösungen werden vereinigt und anschließend unter reduziertem Druck von den Niedersiedern befreit. Das zurückbleibende Produkt kann, falls gewünscht, z. B. durch Destillation, beispielsweise an einer Destillationsbrücke, einer Kurzweg-Kolonne oder einem Dünnschicht-Verdampfer, kontinuierlich oder diskontinuierlich gereinigt werden. Das als Nebenprodukt angefallene Silan bzw. German kann vom Lösungsmittel durch destillative Verfahren getrennt werden.

[0049] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Isocyanatgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen erhalten, die bevorzugt eine Struktur analog zu den eingesetzten Organosiliciumverbindungen aus Einheiten der Formel (I) aufweisen, d. h. also aus Einheiten der Formel



bestehen, wobei

R , R^1 , a , b und c die oben angegebenen Bedeutungen haben und A einen SiC-gebundenen Rest der Formel -Y-NCO bedeutet mit Y gleich der oben genannten Bedeutung, mit der Maßgabe, daß die Summe $a + b + c \leq 4$ ist und die Organosiliciumverbindung aus Einheiten der Formel (I') mindestens einen Rest A aufweist.

[0050] Beispiele für nach dem erfindungsgemäßen Verfahren darstellbare Isocyanatgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen sind Trialkoxy(3-isocyanatoprop-1-yl)silane wie z. B. Triethoxy(3-isocyanatoprop-1-yl)silan, Trimethoxy(3-isocyanatoprop-1-yl)silan, Tripropoxy(3-isocyanatoprop-1-yl)silan, Dialkoxylalkyl(3-isocyanatoprop-1-yl)silane wie z. B. Diethoxy(methyl)(3-isocyanatoprop-1-yl)silan, Dimethoxy(methyl)(3-isocyanatoprop-1-yl)silan, Alkoxydialkyl(3-isocyanatoprop-1-yl)silane wie z. B. Ethoxydimethyl(3-isocyanatoprop-1-yl)silan, Methoxydimethyl(3-isocyanatoprop-1-yl)silan, Trialkoxy(2-isocyanatoeth-1-yl)silane wie z. B. Triethoxy(2-isocyanatoeth-1-yl)silan, Trimethoxy(2-isocyanatoeth-1-yl)silan, Dialkoxylalkyl(2-isocyanatoeth-1-yl)silane wie z. B. Diethoxy(methyl)(2-isocyanatoeth-1-yl)silan, Dimethoxy(methyl)(2-isocyanatoeth-1-yl)silan, Alkoxydialkyl(2-isocyanatoeth-1-yl)silane wie z. B. Ethoxydimethyl(2-isocyanatoeth-1-yl)silan, Methoxydimethyl(2-isocyanatoeth-1-yl)silan, Trialkoxy(isocyanatomethyl)silane wie z. B. Triethoxy(isocyanatomethyl)silan, Trimethoxy(isocyanatomethyl)silan, Dialkoxylalkyl(isocyanatomethyl)silane wie z. B. Diethoxy(methyl)(isocyanatomethyl)silan, Dimethoxy(methyl)(isocyanatomethyl)silan, Alkoxydialkyl(isocyanatomethyl)silane wie z. B. Ethoxydimethyl(isocyanatomethyl)silan, Methoxydimethyl(isocyanatomethyl)silan, sowie (3-Isocyanatoprop-1-yl)tris(2-methoxyethoxy)silan, (3-Isocyanatoprop-1-yl)bis(2-methoxyethoxy)methylsilan, (3-Isocyanatoprop-1-yl)triphenoxysilan, (3-Isocyanatoprop-1-yl)diphenoxymethylsilan, (4-Isocyanato-2-chlorbut-1-yl)tri-n-butoxysilan, (5-Isocyanato-3-chlor-pent-1-yl)tripropoxysilan, (2-Isocyanatoeth-1-yl)tricyclopentoxysilan, (2-[2-Isocyanatoeth-1-oxy]eth-1-oxy)trimethoxysilan, (2-[2-Isocyanatoeth-1-ylthio]eth-1-oxy)methyldiethoxysilan.

[0051] Zusätzlich zu den erfindungsgemäß hergestellten Isocyanatgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen

gen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Beiprodukt Organyloxyhalogensilane oder -germane erhalten werden, die sehr häufig ein weiteres Zielprodukt sein können.

[0052] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Beiprodukte Organyloxyhalogensilane oder -germane in äquimolarer Menge, bezogen auf die Isocyanatgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen, erhalten werden.

[0053] Beispiele für Organyloxyhalogensilane und -germane, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhalten werden können, sind Dichlor(methoxy)methylsilan, Dichlor(ethoxy)methylsilan, Chlor-(dimethyl)methoxysilan, Chlor(dimethyl)ethoxysilan, Dichlor-(ethyl)methoxysilan, Dichlor(ethoxy)ethylsilan, Dichlor(ethoxy)phenylsilan, Dichlor(methoxy)phenylsilan, Dichlor(methoxy)vinylsilan, Dichlor(ethoxy)vinylsilan, Dichlor(phenoxy)-vinylsilan, Chlor(diphenyl)ethoxysilan, Chlor(diphenyl)methoxysilan, Chlor(methoxy)methyl(vinyl)silan, Chlor(ethoxy)methyl(vinyl)silan, Dichlor(methoxy)vinylsilan, Dichlor(ethoxy)vinylsilan, Brom(dimethyl)methoxysilan, Dibrom(methyl)propoxysilan, Brom(ethoxy)diphenylsilan, Dichlor(methoxy)methylgerman, Dichlor(ethoxy)methylgerman, Dichlor(methoxy)phenylgerman und Dichlor(ethoxy)phenylgerman.

[0054] Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß es sehr einfach in der Durchführung ist.

[0055] Des weiteren hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß bei niedrigen Temperaturen und in kurzer Zeit Isocyanatgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen in hervorragenden Ausbeuten hergestellt werden können.

[0056] Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß der meist unerwünschte Organyloxy-/Halogen-Austausch am Siliciumatom der gewünschten Isocyanat-Verbindung unterdrückt werden kann.

[0057] Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß Organyloxyhalogensilane selektiv dargestellt werden können.

[0058] Ferner hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß insbesondere die Darstellung der Carbamate der Formel (I) und deren Umsetzung zu den Isocyanat-Verbindungen in einer "Ein-Topf"-Reaktion ausgehend von den entsprechenden, leicht verfügbaren und preiswerten, von Verbindungen der Formel (I) abzuleitenden aminsubstituierten Derivaten erfolgen kann.

[0059] Die erfindungsgemäß hergestellten Isocyanatgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen können für alle Zwecke eingesetzt werden, für die sie auch bisher eingesetzt wurden. Insbesondere finden sie Verwendung als Haftvermittler, als Modifizierer für anorganische Oberflächen, als Quervernetzer usw. in anorganischen und organischen Polymer-Dicht- und Klebmassen.

[0060] Organyloxyhalogensilane, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Beiprodukte erhalten werden können, sind sehr häufig Ausgangsverbindungen für funktionelle Silane, die ihrerseits z. B. Verwendung als Vernetzer und Füllstoffe in Harzen, Elastomeren, Klebstoffen, Beschichtungen und Farben finden. Darüberhinaus werden Organyloxyhalogensilane in der Kunststoff-Industrie eingesetzt.

[0061] In den nachfolgenden Beispielen beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsätzen, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Sofern nicht anders angegeben, werden die folgenden Beispiele bei einem Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1000 hPa, und bei Raumtemperatur, also etwa 20°C bzw. einer Temperatur, die sich beim Zusammengeben der Reaktanden bei Raumtemperatur ohne zusätzliche Heizung oder Kühlung einstellt,

durchgeführt.

Beispiel 1

5 Herstellung von Triethoxy(3-isocyanatoprop-1-yl)silan und Dichlor(ethoxy)methylsilan

[0062] Zu einer gerührten Lösung von 221,4 g 3-Aminoprop-1-yltriethoxysilan und 101,2 g Triethylamin in 261,0 g Xylol wurden bei 20–30°C unter Eis-Kühlung innerhalb von 45 Minuten 108,5 g Chlorameisensäureethylester zuge- 10 tropft. Nach beendeter Zugabe wurden unter Rühren zunächst 174,0 g Xylol und 121,4 g Triethylamin zugegeben und anschließend 179,4 g Trichlor(methyl)silan innerhalb 15 von 30 Minuten bei einer Temperatur zwischen 20 und 40°C zuge tropft. Nach beendeter Zugabe rührte man die Mischung 30 Minuten und erhitze anschließend 30 Minuten auf 100°C. Der während der Reaktion entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und der Filterkuchen zweimal mit je 20 150 ml Xylol gewaschen. Filtrat und Waschlösungen wurden vereinigt und Dichlor(ethoxy)-methylsilan durch fraktionierende Destillation unter vermindertem Druck (10 mbar) in einer Reinheit von > 99% und in quantitativer Ausbeute (158,9 g) erhalten. Nach Abfiltrieren des Destillationsrückstandes erhielt man Triethoxy(3-isocyanatoprop-1-yl)silan in einer Reinheit von > 99% ebenfalls in quantitativer Ausbeute (247,0 g).

Beispiel 2

30 Herstellung von Trimethoxy(3-isocyanatoprop-1-yl)silan und Dichlor(methoxy)methylsilan

[0063] Die in Beispiel 1 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle von 221,4 g 3-Aminoprop-1-yltriethoxysilan und 108,5 g Chlorameisensäureethylester 179,3 g 3-Aminoprop-1-yltrimethoxysilan und 94,5 g Chlorameisensäuremethylester eingesetzt wurden. Man erhielt 144,8 g Dichlor-(methoxy)methylsilan und 205,0 Trimethoxy(3-isocyanatoprop-1-yl)silan in Reinheiten von jeweils > 99%.

Beispiel 3

45 Herstellung von Trimethoxy(3-isocyanatoprop-1-yl)silan und Dichlor(methoxy)vinylsilan

[0064] Die in Beispiel 2 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle von 179,4 g Trichlor(methyl)silan 161,5 g Trichlor(vinyl)silan eingesetzt wurden. Man erhielt 156,8 g Dichlor(methoxy)vinylsilan und 205,0 Trimethoxy(3-isocyanatoprop-1-yl)silan in Reinheiten von jeweils > 99%.

Beispiel 4

55 Herstellung von Trimethoxy(3-isocyanatoprop-1-yl)silan und Chlordimethoxy(vinyl)silan

[0065] Die in Beispiel 2 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle von 179,4 g Trichlor(methyl)silan 157,1 g Dichlor(methoxy)vinylsilan eingesetzt wurden. Man erhielt 152,2 g Chlordimethoxy(vinyl)silan und 205,1 Trimethoxy(3-isocyanatoprop-1-yl)silan in Reinheiten von jeweils > 99%.

11

Beispiel 5

Herstellung von Trimethoxy(3-isocyanatoprop-1-yl)silan und Chlordimethoxy(methyl)silan

[0066] Die in Beispiel 2 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle von 179,4 g Trichlor(methyl)silan 145,1 g Dichlor(methoxy)methylsilan eingesetzt wurden. Man erhielt 140,2 g Chlordimethoxy(methyl)silan und 204,9 Trimethoxy(3-isocyanatoprop-1-yl)silan in Reinheiten von jeweils > 99%.

Beispiel 6

Herstellung von Trimethoxy(3-isocyanatoprop-1-yl)silan und Chlor(methoxy)methyl(vinyl)silan

[0067] Die in Beispiel 2 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle von 179,4 g Trichlor(methyl)silan 141,1 g Dichlor(methyl)vinylsilan eingesetzt wurden. Man erhielt 136,1 g Chlor(methoxy)methyl(vinyl)silan und 204,8 Trimethoxy(3-isocyanatoprop-1-yl)silan in Reinheiten von jeweils > 99%.

Beispiel 7

Herstellung von Dimethoxy(methyl)(3-isocyanatoprop-1-yl)silan und Dichlor(methoxy)methylsilan

[0068] Die in Beispiel 2 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle von 179,3 g 3-Aminoprop-1-yltrimethoxysilan 163,3 g 3-Aminoprop-1-yl dimethoxy(methyl)silan eingesetzt wurden. Man erhielt 188,8 g Dimethoxy(methyl)(3-isocyanatoprop-1-yl)silan in einer Reinheit von > 99%.

Beispiel 8

Herstellung von Methoxydimethyl(3-isocyanatoprop-1-yl)silan und Dichlor(methoxy)methylsilan

[0069] Die in Beispiel 2 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle von 179,3 g 3-Aminoprop-1-yltrimethoxysilan 147,3 g 3-Aminoprop-1-ylmethoxydimethylsilan eingesetzt wurden. Man erhielt 173,0 g Methoxydimethyl(3-isocyanatoprop-1-yl)silan in einer Reinheit von > 99%.

Beispiel 9

Herstellung von Diethoxy(methyl)(3-isocyanatoprop-1-yl)silan und Dichlor(ethoxy)methylsilan

[0070] Die in Beispiel 1 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle von 221,4 g 3-Aminoprop-1-yltriethoxysilan 191,3 g 3-Aminoprop-1-yl diethoxy(methyl)silan und 149,5 g Trichlor(methyl)silan eingesetzt wurden. Man erhielt 158,7 g Dichlor(ethoxy)methylsilan und 217,0 g Diethoxy(methyl)(3-isocyanatoprop-1-yl)silan in Reinheiten von jeweils > 99%.

Beispiel 10

Herstellung von Ethoxydimethyl(3-isocyanatoprop-1-yl)silan und Dichlor(ethoxy)methylsilan

[0071] Die in Beispiel 1 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle von

12

221,4 g 3-Aminoprop-1-yltriethoxysilan 161,3 g 3-Aminoprop-1-ylethoxydimethylsilan eingesetzt wurden. Man erhielt 187,0 g Ethoxydimethyl(3-isocyanatoprop-1-yl)silan in einer Reinheit von > 99%.

Beispiel 11

Herstellung von Triethoxy(isocyanatomethyl)silan und Dichlor(ethoxy)methylsilan

[0072] Die in Beispiel 1 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle der vorgelagerten Darstellung des Carbamats aus 221,4 g 3-Aminoprop-1-yltriethoxysilan und 108,5 g Chlorameisensäureethylester 265,4 g O-Ethyl-N-(triethoxysilylmethyl)carbammat eingesetzt wurden. Man erhielt 218,9 g Triethoxy(isocyanatomethyl)silan in einer Reinheit von > 99%.

Beispiel 12

Herstellung von Triethoxy(isocyanatomethyl)silan und Chlor(ethoxy)methyl(vinyl)silan

[0073] Die in Beispiel 6 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle der vorgelagerten Darstellung des Carbamats aus 221,4 g 3-Aminoprop-1-yltriethoxysilan und 108,5 g Chlorameisensäureethylester 265,4 g O-Ethyl-N-(triethoxysilylmethyl)carbammat direkt eingesetzt wurden. Man erhielt 219,0 g Triethoxy(isocyanatomethyl)silan in einer Reinheit von > 99%.

Beispiel 13

Herstellung von Trimethoxy(isocyanatomethyl)silan und Dichlor(methoxy)methylsilan

[0074] Die in Beispiel 11 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle von 265,4 g O-Ethyl-N-(triethoxysilylmethyl)carbammat 209,3 g O-Methyl-N-(trimethoxysilylmethyl)carbammat eingesetzt wurden. Man erhielt 144,8 g Dichlor(methoxy)methylsilan und 177,0 g Trimethoxy(isocyanatomethyl)silan in Reinheiten von jeweils > 99%.

Beispiel 14

Herstellung von Diethoxy(methyl)(isocyanatomethyl)silan und Dichlor(ethoxy)methylsilan

[0075] Die in Beispiel 11 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle von 265,4 g O-Ethyl-N-(triethoxysilylmethyl)carbammat 235,4 g O-Ethyl-N-(diethoxy[methyl]-silylmethyl)carbammat eingesetzt wurden. Man erhielt 188,9 g Diethoxy(methyl)(isocyanatomethyl)silan in einer Reinheit von > 99%.

Beispiel 15

Herstellung von Dimethoxy(methyl)(isocyanatomethyl)silan und Dichlor(methoxy)methylsilan

[0076] Die in Beispiel 13 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle von 209,3 g O-Methyl-N-(trimethoxysilylmethyl)carbammat 193,3 g O-Methyl-N-(dimethoxy-[methyl]silylmethyl)carbammat eingesetzt wurden. Man erhielt 160,8 g Dimethoxy(methyl)(isocyanatomethyl)silan in einer Reinheit von > 99%.

Beispiel 16

Herstellung von Ethoxydimethyl(isocyanatomethyl)silan
und Dichlor(ethoxy)methylsilan

[0077] Die in Beispiel 11 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle von 265,4 g O-Ethyl-N-(triethoxysilylmethyl)carbammat 205,3 g O-Ethyl-N-(ethoxydimethylsilylmethyl)carbammat eingesetzt wurden. Man erhielt 159,0 g Ethoxydimethyl(isocyanatomethyl)silan in einer Reinheit von > 99%.

Beispiel 17

Herstellung von Methoxydimethyl(isocyanatomethyl)silan
und Dichlor(methoxy)methylsilan

[0078] Die in Beispiel 13 beschriebene Verfahrensweise wurde mit der Abänderung wiederholt, daß anstelle von 209,3 g O-Methyl-N-(trimethoxysilylmethyl)carbammat 177,3 g O-Methyl-N-(methoxydimethylsilylmethyl)carbammat eingesetzt wurden. Man erhielt 144,8 g Methoxydimethyl(isocyanatomethyl)silan in einer Reinheit von > 99%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanatgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen durch Umsetzung von Organosiliciumverbindungen aus Einheiten der Formel

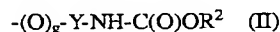


wobei

R gleich oder verschieden sein kann und einen einwertigen, SiC-gebundenen, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest, der durch O, S, N oder P unterbrochen sein kann, bedeutet,

R¹ gleich oder verschieden sein kann und eine für Rest R angegebene Bedeutung hat,

X gleich oder verschieden sein kann und einen SiC- oder SiOC-gebundenen Rest der Formel



bedeutet mit g gleich 0 oder 1 und Y gleich zweiwertigem, gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest, der mit O, S, N oder P unterbrochen sein kann, und R² gleich einer für R¹ oben angegebenen Bedeutung,

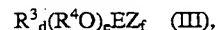
a 0, 1, 2 oder 3 ist,

b 0, 1, 2 oder 3 ist und

c 0, 1, 2, 3 oder 4 ist,

mit der Maßgabe, daß die Summe a + b + c ≤ 4 ist und die Organosiliciumverbindung aus Einheiten der Formel (I) mindestens einen Rest X aufweist,

mit Verbindungen der Formel



wobei

R³ gleich oder verschieden sein kann und eine für R angegebene Bedeutung hat,

R⁴ gleich oder verschieden sein kann und eine für R¹ angegebene Bedeutung hat,

Z gleich oder verschieden sein kann und Halogenatom bedeutet,

E gleich Silicium- oder Germaniumatom ist,

d gleich 0, 1 oder 2 ist,

e gleich 0, 1 oder 2 ist und

f gleich 2, 3 oder 4 ist, mit der Maßgabe, daß die Summe d + e + f gleich 4 ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß E die Bedeutung von Siliciumatom hat.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Organosiliciumverbindungen aus Einheiten der Formel (I) um Silane handelt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Organosiliciumverbindungen aus Einheiten der Formel (I) mindestens einen Rest X und mindestens einen Rest -OR¹ aufweisen mit R¹ gleich der in Anspruch 1 genannten Bedeutung.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Organosiliciumverbindungen aus Einheiten der Formel (I) und die Halogenverbindung der Formel (III) in einem molaren Verhältnis zueinander von 1 : 0,8 bis 1 : 100 eingesetzt werden.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Säurefänger eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß zu der Verbindung der Formel (I) in Gegenwart von Säurefänger die Halogenverbindung der Formel (III) bei einer Temperatur zwischen 20 und 70°C zugegeben und die Mischung nach beendeter Zugabe auf eine Temperatur im Bereich von 60 bis 130°C erhitzt wird.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zu einer Lösung der Verbindung der Formel (I) in einem der beschriebenen Lösungsmittel in Gegenwart von Säurefänger die Halogenverbindung der Formel (III) bei einer Temperatur zwischen 20 und 40°C zugetropft, gerührt und die Mischung anschließend auf 100°C erhitzt wird.